

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

И.о. декана химического  
факультета, профессор РАН



/С.С. Кар-  
лов/

«30» августа 2025 г.

## **ОЦЕНОЧНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ (ФОС)**

для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю):

**Физическая химия**

**Уровень высшего образования:**

Специалитет

---

**Направление подготовки (специальность):**

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

**Направленность (профиль) ОПОП:**

Аналитическая химия, Биохимия и биотехнология, Медицинская химия,  
Молекулярная биология и биоорганическая химия, Нефтехимия,  
Органическая химия, Радиохимия, Теория и методика обучения химии,  
Физическая химия, Химия неорганических веществ и материалов, Химия и  
технология композиционных и полимерных материалов, Экологическая  
химия и экоадаптивные технологии

---

**Форма обучения:**

очная

---

ФОС рассмотрен и одобрен  
Учебно-методической комиссией факультета  
(протоколы №16 от 07.06.2023, №23 от 25.03.2025 г.)

Москва 2025

Фонд оценочных средств по дисциплине Физическая химия разработан в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки / специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (программа специалитета), утвержденного приказом МГУ от 29 декабря 2018 года № 1770 (с изменениями по приказу № 1109 от 11.09.2019, № 609 от 10 июня 2021 года, № 700 от 29 мая 2023 года, № 1108 от 30 августа 2024 года, № 476 от 07 апреля 2025 года, решения Ученого совета МГУ от 25 апреля 2023 года).

## 1. Требования к результатам освоения дисциплины (модуля) Физическая химия

Компетенция	Индикаторы достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<p><b>УК-8.</b> Способен использовать современные информационно-телекоммуникационные технологии в социальной и профессиональной сферах</p>	<p><b>УК-8.1.</b> Использует современные информационные технологии для обмена информацией в деловой и профессиональной сфере с учетом основных требований информационной безопасности</p>	<p><b>Уметь:</b> использовать программные средства удаленного коллективного доступа для решения задач научной деятельности  <b>Уметь:</b> пользоваться программными средствами, автоматизирующими обработку данных (управление базами данных, статистическая обработка, визуализация и т.п.)  <b>Владеть:</b> навыками обмена профессиональной информацией с учетом основных требований информационной безопасности</p>
<p><b>ОПК-1 (на уровне специалиста).</b> Способен решать современные проблемы фундаментальной и прикладной химии, используя методологию научного подхода и систему фундаментальных химических понятий и законов</p>	<p><b>ОПК-1.1.</b> Воспринимает информацию химического содержания, систематизирует и анализирует ее, оценивает актуальность и степень новизны данных</p>	<p><b>Знать:</b> основные законы и закономерности, определяющие направление и результат протекания процессов в гомогенных и гетерогенных системах, способы аналитического представления этих закономерностей  <b>Знать:</b> теоретические основы химической термодинамики  <b>Знать:</b> основные теоретические представления для описания кинетики химических реакций  <b>Владеть:</b> простейшими расчетными методами решения физико-химических задач</p>
	<p><b>ОПК-1.3.</b> Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии</p>	<p><b>Уметь:</b> формулировать и решать конкретные задачи на основе законов и закономерностей, освоенных в курсе физической химии</p>

	<b>ОПК-1.4.</b> Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности	<b>Уметь:</b> формулировать заключения и выводы по результатам анализа литературных и собственных экспериментальных данных в области физической химии
<b>ОПК-3 (на уровне специалиста).</b> Владеет методами регистрации и обработки результатов экспериментов, в том числе, полученных на современном научном оборудовании	<b>ОПК-3.2.</b> Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений	<b>Знать:</b> требования к оформлению и представлению результатов физико-химических работ <b>Уметь:</b> проводить математическую обработку физико-химических данных, обобщать полученные результаты <b>Владеть:</b> навыками оформления протоколов результатов изучения физико-химических свойств веществ и материалов
<b>ОПК-4 (на уровне специалиста).</b> Способен создавать математические модели профессиональных задач, учитывать ограничения и границы применимости моделей, интерпретировать полученные математические результаты	<b>ОПК-4.1.</b> Предлагает математические и (или) физические модели химических процессов	<b>Знать:</b> способы аналитического описания свойств физико-химических систем <b>Уметь:</b> выбирать адекватные физико-химические модели для описания свойств веществ и химических процессов с их участием
<b>ОПК-5 (на уровне специалиста).</b> Способен использовать современные расчетно-теоретические методы изучения свойств веществ и процессов с их участием при решении профессиональных задач	<b>ОПК-5.1.</b> Оценивает свойства веществ и материалов, прогнозирует результаты химических процессов с использованием современных расчетно-теоретических методов и представлений	<b>Знать:</b> теоретические и полуэмпирические методы оценки свойств веществ <b>Уметь:</b> использовать современные расчетно-теоретические методы для оценки свойств веществ и параметров химических реакций <b>Уметь:</b> оценить корректность результатов теоретических расчетов физико-химических свойств
<b>ОПК-6 (на уровне специалиста).</b> Способен использовать в профессиональной деятельности базовые	<b>ОПК-6.2.</b> Обрабатывает данные с использованием стандартных способов аппроксимации численных характеристик	<b>Уметь:</b> проводить необходимые математические преобразования при решении задач физической химии

вые знания в области физики и математики	<b>ОПК-6.3.</b> Интерпретирует результаты химических наблюдений с использованием физических законов и представлений	<b>Уметь:</b> использовать физические законы и представления при интерпретации результатов физико-химических исследований
<b>ОПК-7 (на уровне специалиста).</b> Способен собирать, анализировать, обрабатывать и представлять информацию с использованием современных компьютерных технологий, общих и профессиональных баз данных.	<b>ОПК-7.1.</b> Использует современные компьютерные технологии при сборе информации химического профиля с использованием общих и профессиональных баз данных	<b>Знать:</b> основные базы данных химического профиля <b>Уметь:</b> корректно составлять поисковый запрос информации химического содержания <b>Владеть:</b> навыками работы с профессиональными базами данных химического профиля
	<b>ОПК-7.2.</b> Использует современные компьютерные технологии при анализе, обработке и представлении результатов профессиональной деятельности	<b>Знать:</b> современные подходы к обработке и представлению результатов физико-химического эксперимента <b>Уметь:</b> применять вычислительные технологии при обработке и представлении результатов физико-химического эксперимента

## 2. Оценочные средства для текущего контроля и самостоятельной работы

### 2.1. Текущий контроль.

#### Химическая термодинамика (темы 1-4)

#### Образцы задач контрольных работ

#### Контрольная работа №1

#### Задача 1.

Два моля одноатомного идеального газа проводят через обратимый цикл:

1 → 2 – изотерма,

2 → 3 – изохора,

3 → 1 – адиабата.

Параметры цикла:

Точка	$V$ , л	$p$ , атм
1	30	2

2	50	?
3	50	?

Изобразите цикл в координатах  $p$ - $V$ ,  $p$ - $T$  и  $V$ - $T$ . Рассчитайте  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $Q$  и  $W$  для каждой стадии и цикла в целом.

### Задача 2.

На 1 кг льда при 0 °С положили кусок железа весом 2.5 кг, нагретый до 100 °С. Как изменится энтропия каждого из этих веществ и суммарная энтропия, если систему считать изолированной от окружающей среды? Теплота плавления льда равна 1.436 ккал·моль<sup>-1</sup>. Теплоёмкости железа и жидкой воды примите равными 6.000 и 18.00 кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> соответственно.

### Задача 3.

Выведите зависимость внутренней энергии от объёма в изотермическом процессе:

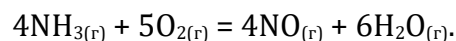
а) в общем случае,

б) в случае газа *Воля*, уравнение состояния которого имеет вид ( $a$ ,  $b$ ,  $R$  — константы):

$$\left( p + \frac{a}{T V_m (V_m - b)} - \frac{b}{T^2 V_m^3} \right) (V_m - b) = RT$$

### Задача 4.

Используя данные таблицы, рассчитайте значения стандартных термодинамических функций ( $\Delta_r S^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r F^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ ) при 690 К для реакции



Вещество	Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Энтропия $S_{298}^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Теплоёмкость $c_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
NH <sub>3(g)</sub>	-46.11	192.450	35.060
O <sub>2(g)</sub>	0	205.138	29.355
NO <sub>(g)</sub>	90.25	210.760	29.844
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-241.82	188.830	33.580

## Контрольная работа №2

### Задача 1.

Для определения молярной массы поливинилпирролидона — основы кровезаменителя — измерили осмотическое давление раствора, содержащего 1 г поливинилпирролидона в 100 г воды, которое при 20 °С оказалось равным 20 мм рт. ст. Можно ли с помощью метода криоскопии оценить молярную массу этого полимера, используя тот же раствор, если точность термометра составляет  $\pm 0.1$  К? Энтальпия плавления чистой воды равна 6010 Дж·моль<sup>-1</sup>.

### Задача 2.

Используя данные таблицы, рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов регулярного раствора А-В ( $G^{\text{ex}} = x(1 - x)g_{00}$ ), энтальпию и энтропию смешения раствора с содержанием компонента  $x(\text{B}) = 0.4$  при 300 К.

$x(\text{B})$	0	0.2	<b>0.4</b>	0.6	0.8	1
$P(\text{B}), \text{мм Hg}$	0	3.455	<b>4.934</b>	5.819	6.715	8
$P(\text{A}), \text{мм Hg}$	12	10.073	<b>8.728</b>	7.401	5.182	0

### Задача 3.

Плотности жидкого и твердого олова при температуре плавления (231.9 °С) равны 6.980 г·см<sup>-3</sup> и 7.184 г·см<sup>-3</sup> соответственно. Энтальпия плавления олова равна 1.690 ккал·моль<sup>-1</sup>. Определите температуру плавления олова под давлением 500 атм. Молярная масса олова равна 118.7 г·моль<sup>-1</sup>.

### Задача 4.

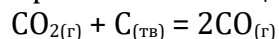
Растворимость йода в бензоле (в г на 100 г растворителя) составляет 16.4 при 25 °С и 34.25 при 50 °С. Найдите:

- температуру плавления чистого йода,
- энтальпию плавления йода, принимая её не зависящей от температуры,
- растворимость йода в сероуглероде при 30 °С.

## Контрольная работа №3

### Задача 1.

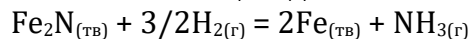
При 1273 К и общем давлении 30.4 бар в системе устанавливается равновесие:



Равновесное содержание  $\text{CO}_2$  составляет 17 мол.%. Рассчитайте содержание  $\text{CO}_2$  (в мол. %), если общее давление в системе понизить до 20.3 бар. Какое влияние (численно) окажет введение в реакционную смесь  $\text{N}_2$  с парциальным давлением  $p(\text{N}_2) = 10$  бар?

### Задача 2.

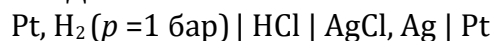
В системе с общим давлением 1 атм устанавливается равновесие



Анализ газовой фазы показал, что при температурах 700 и 800 К  $p(\text{NH}_3)/p(\text{H}_2) = 2.165$  и  $1.083$  соответственно, если в начальный момент присутствуют только  $\text{H}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Определите значения константы равновесия  $K_p$  при 700 и 800 К, а также  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  при 298.15 К.

### Задача 3.

Вычислите значение среднеионного коэффициента активности соляной кислоты в растворе с  $m = 0.1$  моль·кг<sup>-1</sup>, если измеренная при 25 °С ЭДС элемента



равна 0.3521 В. Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода 0.222 В. Рассчитайте также ЭДС этого элемента для случая, когда на платиновый электрод подаётся газовая смесь водорода и аргона в соотношении 1:4 при внешнем давлении 760 мм рт. ст. и температуре 25 °С.

### Задача 4.

При 25 °С поверхностное натяжение 0.42 М водного раствора уксусной кислоты составляет 57 мН·м<sup>-1</sup>, а поверхностное натяжение чистой воды при той же температуре — 72 мН·м<sup>-1</sup>. Найдите адсорбцию уксусной кислоты для 0.42 М и 0.15 М водных растворов, а также поверхностное натяжение для последнего.

### Образцы тестов (верные ответы выделены цветом)

#### Темы 1-4

1. Какое(ие) из записанных уравнений состояния не относятся к классу кубических?
  - a) уравнение Пенга-Робинсона,
  - b) вириальное уравнение состояния,**
  - c) уравнение Ван-дер-Ваальса,
  - d) уравнение Бертло
2. Выберите правильные утверждения
  - a) бинодаль ограничивает область абсолютной неустойчивости фазы,
  - b) область между бинодалью и спинопалью соответствует метастабильному состоянию вещества,**
  - c) спинопаль ограничивает область абсолютной устойчивости фазы,

d) единым уравнением состояния можно описать только газ и жидкость.

3. При каких условиях численно равны тепловые эффекты реакции  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r U$ ?

Ответ: для реакций в конденсированной фазе и без изменения числа молей газообразных реагентов и продуктов

4. Является ли теплоемкость функцией состояния?

Ответ: в общем случае теплоемкость не является функцией состояния, но при  $p = \text{const}$  или  $V = \text{const}$  она приобретает свойства функции состояния

5. Какие термодинамические переменные следует поддерживать постоянными, чтобы по знаку изменения энтропии можно было судить о направлении процесса

a)  $U, T, \mathbf{n}$

b)  $V, T, \mathbf{n}$

c)  $U, V, \mathbf{n}$

d)  $p, T, \mathbf{n}$

e)  $U, p, \mathbf{n}$

6. Выберите случаи, при которых изменение энергии Гиббса реакции совпадает с изменением энергии Гельмгольца

a) когда энтропия реакции близка к 0,

b) все участники реакции находятся в конденсированном состоянии,

c) когда энтальпия реакции близка к 0,

d) в ходе реакции не изменяется количество молей газообразных участников реакции,

e) если реакция протекает вблизи 0 К

7. В каких случаях изменение энтальпии может служить критерием направленности процесса

a)  $S, p, \mathbf{n} = \text{const}$

b)  $S, V, \mathbf{n} = \text{const}$

c)  $T, p, \mathbf{n} = \text{const}$

d)  $T, V, \mathbf{n} = \text{const}$

e) в реакциях без изменения числа молей газообразных веществ

8. Укажите верные утверждения:

a) константа Генри не зависит от температуры,

b) константа Генри зависит от температуры,

c) константа Генри – величина безразмерная,

- d) константа Генри имеет размерность давления,
- e) константа Генри имеет размерность обратного давления

9. Выберите правильные утверждения:

- a) размерность активности определяется выбором концентрационной шкалы,
- b) активность – величина безразмерная, так как по определению  $a_x = \exp\left(\frac{\mu - \mu_x^o}{RT}\right)$ ,
- c) активность – величина безразмерная, так как в выражении для химического потенциала она стоит под ln,
- d) активность – величина безразмерная, равная произведению безразмерного коэффициента активности на безразмерную/приведенную концентрацию ( $x, c, m$ ),
- e) размерность активности определяется выбором стандартного состояния компонентов раствора.

10. Какие из указанных признаков не характеризуют идеальный раствор?

- a) аддитивность объемов
- b) аддитивность парциальных давлений
- c) аддитивность теплоемкостей
- d) аддитивность энтропий
- e) аддитивность энтальпий

11. Для какого типа растворов теплота смешения равна нулю, но есть избыточная энтропия смешения?

- a) идеальных
- b) регулярных
- c) атермальных
- d) квазирегулярных
- e) субрегулярных

12. Укажите признаки устойчивости термодинамической системы к механическим флуктуациям:

- a) отрицательное значение изотермической сжимаемости
- b) положительное значение изотермической сжимаемости
- c) положительное значение теплоемкости
- d) антибатное поведение давления и объема
- e) симбатное поведение давления и объема

## Темы 5-7.

1. Какие из перечисленных величин могут принимать только положительные целые значения:

- а) скорость реакции,
- б) порядок реакции,
- в) молекулярность реакции,**
- г) константа скорости?

2. Для реакции  $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$  известно, что при удвоении начальной концентрации  $\text{NO}_2$  или  $\text{O}_3$  при постоянстве начальной концентрации второго реагента, скорость реакции увеличивается в два раза. Какой вид, по Вашему мнению, имеет выражение для скорости

- а)  $k [\text{NO}_2][\text{O}_3]$
- б)  $k [\text{NO}_2]^2[\text{O}_3]$
- в)  $k [\text{NO}_2][\text{O}_3]^2$
- г)  $k [\text{NO}_2]^2[\text{O}_3]^2$**
- д)  $k [\text{NO}_2]$

3. Реагент А превращается в В и С по двум параллельно протекающим реакциям, для которых известны значения констант скоростей

$$k(\text{B}) = 2 \cdot 10^{14} \exp(-30000/RT)$$

$$k(\text{C}) = 4 \cdot 10^{13} \exp(-50000/RT)$$

Продукт В является целевым. Что нужно сделать, чтобы повысить селективность его образования?

- а) увеличить перемешивание
- б) снизить температуру реакции**
- в) повысить температуру реакции
- г) изменить соотношение продуктов нельзя, т.к. обе реакции одинакового порядка

4. Как для обратимой реакции первого порядка время релаксации зависит от равновесной концентрации реагента:

- а) обратно пропорционально
- б) прямо пропорционально
- в) не зависит**

5. Значения  $K_m$  фермента для трех разных субстратов составляют 31 мМ (субстрат А), 15 мМ (субстрат В) и 25 мМ (субстрат С). В отношении какого субстрата фермент **более** специфичен?

субстрат А

**субстрат В**

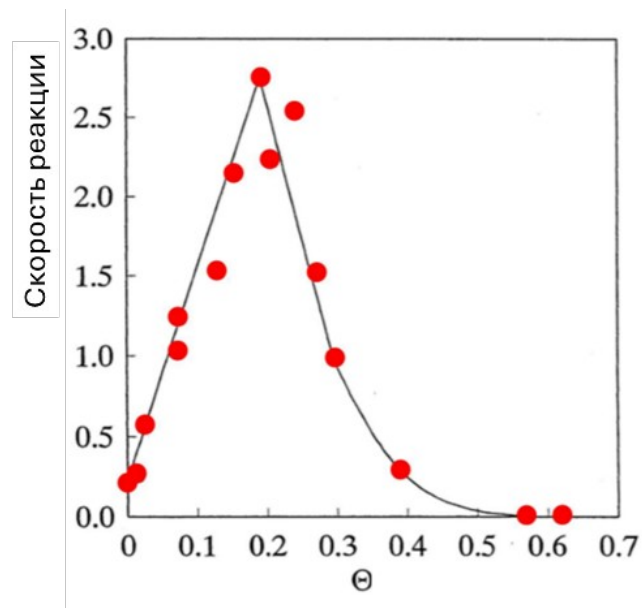
субстрат С

6. Для реакции синтеза метанола из CO и H<sub>2</sub> получена зависимость скорости при постоянном давлении водорода в системе. Можно ли сказать, по какому механизму протекает реакция?

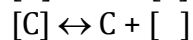
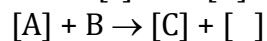
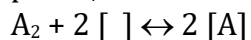
Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда

Механизм Рилила-Или

Сделать предположение о механизме нельзя



7. Можно ли предположить, как будет зависеть скорость гетерогенно-каталитической реакции от давления A<sub>2</sub> в случае проведения реакций в области низких давлений?



А) Скорость  $\sim P(A_2)$

Б) Скорость  $\sim P(A_2)^2$

В) Скорость  $\sim P(A_2)^{0.5}$

Г) Сделать предположение о зависимости нельзя

8. Укажите верные утверждения:

а) катализатор ускоряет процесс в прямом направлении;

б) катализатор ускоряет процесс в прямом и обратном направлении;

в) катализатор снижает энергию активации реакции;

г) катализатор смещает равновесие в сторону образования продуктов.

д) катализатор повышает экзотремичность процесса.

9. При каких реакционных условиях проточные реакторы смешения и вытеснения будут иметь одинаковый объем?

а) реакция первого порядка

**б) реакция нулевого порядка**

в) элементарная реакция

г) обратимая реакция

10. Какие из перечисленных признаков свидетельствуют о цепном механизме реакции:

Большая величина энергии активации

**Большое значение квантового выхода**

Маленькое значение квантового выхода

Экспериментально обнаруженное присутствие свободных радикалов в реакционной смеси

## 2.2. Самостоятельная работа

### Примеры вопросов для самопроверки (темы 1-4)

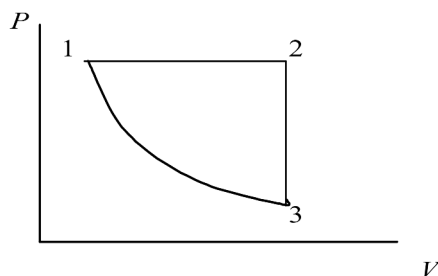
1. Что общего и в чем различие (а) устойчивого и метастабильного состояний системы, (б) стационарного и равновесного состояний?
2. Для каких типов систем нельзя использовать понятие «термодинамические свойства»?
3. Что представляет собой процесс релаксации, и как время релаксации учитывается при описании термодинамической системы?
4. Приведите пример обратимого, но неравновесного термодинамического процесса.
5. Тепловой эффект какой реакции соответствует стандартной энтальпии образования нитрата аммония. Как следует корректно записать это уравнение химической реакции в термохимическом виде?  
Стандартная теплота образования жидкого нитробензола при 298 К равна 11,2 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится этот тепловой эффект.
6. Рассчитайте  $\Delta_r H^0$  (в кДж/моль) для  $\text{HCl}(g)$ , если известно, что для реакции  $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{HCl}(g)$   $\Delta_r H^0 = -186$  кДж.
7. Рассчитайте  $\Delta_r H$  (в кДж) для реакции  $\text{NO}_2(g) \rightarrow \text{NO}(g) + 1/2 \text{O}_2(g)$ , если известно, что для реакции  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}_2(g)$ ,  $\Delta_r H^0 = -114.0$  кДж.
8. Для одного и того же вещества в интервале температур 300 – 800 К и 500 – 1000 К при 1 бар измерены теплоемкость и приращение энтальпии, соответственно. Результаты измерений аппроксимированы следующими зависимостями:

$$C_p = (15 \pm 0.1) + (0.02 \pm 0.001)T,$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(600) = (3500 \pm 300) - (13.5 \pm 2)T$$

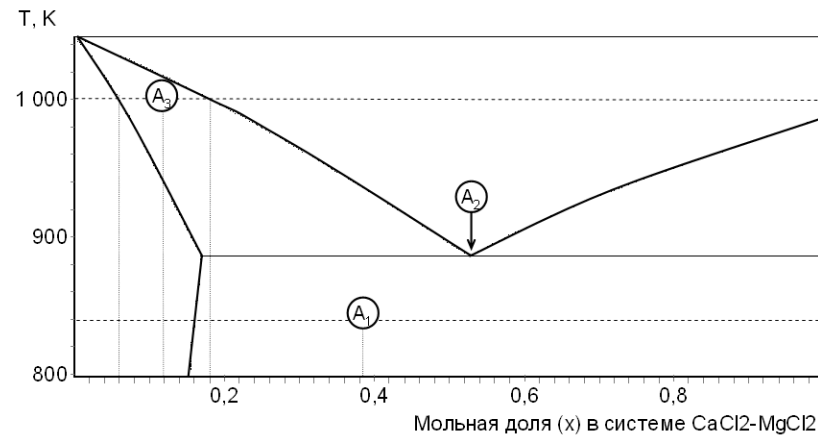
Согласуются ли между собой результаты таких измерений?

9. Термодинамический потенциал Массье  $\varphi = S - U/T$  задан как функция переменных  $V$  и  $T$ . Получите этот потенциал из  $S$  преобразованием Лежандра и выведите термическое и калорическое уравнения состояния системы
10. Приведите примеры химических реакций с участием газообразных веществ, в которых изменение энтропии при постоянной температуре и при увеличении парциального давления всех участников реакции от 1 до 3 атм увеличится
11. Допустим, что введена новая термодинамическая функция  $K = F + RT$ . Покажите, что условие  $dK = 0$  может быть использовано как критерий равновесия, а  $dK < 0$  – как критерий самопроизвольности процесса.
12. Идеальный газ адиабатически расширяется из объема  $V_1$  в вакуум. Как изменится энтропия, если конечный объем  $V_2$ . Будет ли процесс обратимым?
13. По каким внутренним переменным надо проводить дифференцирование функции состояния энтропии, чтобы получить условия химического равновесия изолированной гомогенной системы? Почему для этой цели нельзя использовать количества компонентов или составляющих?
14. Изобразите приведенный ниже цикл с идеальным газом в координатах  $p$ - $T$ ,  $V$ - $T$ ,  $U$ - $T$ ,  $U$ - $V$ ,  $H$ - $T$ ,  $H$ - $p$ ,  $G$ - $T$ ,  $G$ - $p$



15. Какие численные значения могут принимать активности и коэффициенты активности, от чего это зависит?
16. Активности и коэффициенты активности – размерные или безразмерные величины, ответ поясните
17. Зависит ли активность от способа выражения концентрации? Зависит ли активность от выбранной системы отсчета свойств раствора?
18. Каков физический смысл парциального мольного свойства, от чего оно зависит?
19. Какие численные значения могут принимать парциальные мольные свойства? Каков физический смысл знака парциальных мольных свойств?

20. Предложите термодинамическое объяснение эффекту понижения температуры кристаллизации и повышению температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем
21. Коллигативные свойства можно использовать для определения молярной массы растворенного вещества. Сформулируйте критерии выбора растворителя для более точного определения молекулярной массы веществ. На какую температуру (замерзания или кипения) растворенное вещество влияет сильнее?
22. Оцените концентрационные границы применимости 1-го приближения теории Дебая-Хюккеля для водных растворов при 25 С.
23. Как изменится концентрационная граница применимости 1-го приближения теории Дебая-Хюккеля при переходе от одного растворителя к другому с большей диэлектрической проницаемостью?
24. По каким внутренним переменным ищется минимум характеристической функции при расчете (а) гомогенных, (б) гетерогенных равновесий?
25. Какой способ решения задачи расчета равновесий – минимизацией энергии Гиббса или по равенству химических потенциалов – позволяет одновременно определять и условия равновесия, и условия устойчивости фаз?
26. Сколько фаз может *существовать* и *равновесно сосуществовать* в однокомпонентной системе? От чего зависит, сколько вариантов точек может существовать в однокомпонентной системе?
27. Покажите, что в бинарной системе, компоненты которой образуют идеальный жидкий раствор, невозможно существование азеотропа и расслаивание фаз
28. При каких отклонениях от идеального поведения жидкости (положительных или отрицательных) возможно расслаивание раствора?
29. Может ли при добавлении вещества к растворителю температура кристаллизации раствора повыситься, а температура кипения – понизиться. Ответ обоснуйте
30. Определите, какие фазы и в каком количестве равновесно сосуществуют в точках  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ .



31. Зачем вводится химическая переменная  $\xi$  и каков ее физический смысл?
32. От каких термодинамических переменных зависит константа равновесия?
33. За счет чего может изменяться степень превращения исходного вещества в одной и той же реакции, протекающей в разных растворителях?
34. Объясните, почему по знаку стандартной энергии Гиббса реакции нельзя, вообще говоря, судить о направлении процесса? В каких случаях совпадают значения энергии Гиббса и стандартной энергии Гиббса реакции?
35. Почему константы равновесия, используемые в термодинамике, являются величинами безразмерными? Зачем иногда указывают размерности численных значений констант равновесия реакций в растворах?
36. По каким признакам можно различить физическую и химическую адсорбцию?
37. Почему в методе избытков Гиббса можно рассчитать только относительную адсорбцию конкретного вещества. Как выбирается уровень отчета?
38. Перечислите условия, которые должны выполняться, чтобы по результатам электрохимических измерений можно было определять значения термодинамических функций. Какая цепь называется правильно разомкнутой?
39. Почему при измерении разности потенциалов гальванического элемента используют компенсационный метод или цифровой вольтметр с МОм входным сопротивлением?
40. Дайте определение понятию «ЭДС цепи». Как связана ЭДС цепи с изменением энергии Гиббса протекающей в ней реакции? Почему ИЮПАК не рекомендует использовать понятие ЭДС?

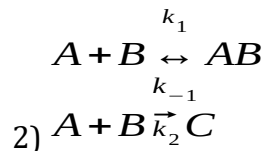
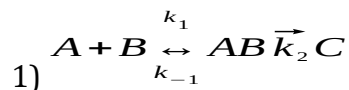
**Темы 5-7.**

1. Реакции разных порядков (-1; 0; 1; 2; 3) имеют приблизительно одинаковые по численному значению величины константы скорости. Изобразите на одном графике, как будут выглядеть кинетические кривые для этих реакций, если начальная концентрация во всех случаях одинаковая. Пересекутся ли какие-либо из этих кинетических кривых? если да, то какие и в какой точке? Поясните вид графика и ход кинетических кривых. (Постройте кинетические кривые с разными значениями константы скорости, посмотрите, как будет меняться их вид)

2. Последовательная реакция 1 порядка  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  :

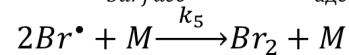
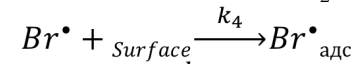
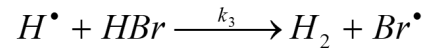
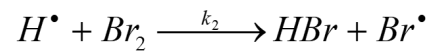
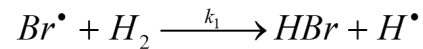
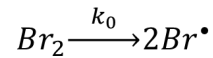
- Чем определяется максимальное количество промежуточного вещества В?
- Как будет различаться максимальная концентрация В, если:
  - $k_1 \gg k_2$ ;
  - $k_1 \ll k_2$ ;
  - $k_1 = k_2$ .
- Какую информацию можно получить, анализируя кривую зависимости концентрации продукта С от времени?
- Какое состояние системы называется вековым равновесием? При каком условии оно устанавливается?
- Нарисуйте вид кинетических кривых для случаев  $k_1 \gg k_2$  и  $k_1 \ll k_2$ .
- В каких случаях можно использовать приближение квазистационарности?
- Как определить значения констант скоростей отдельных стадий последовательной реакции из экспериментально полученных кинетических кривых?

3. Можно ли кинетически различить две схемы:

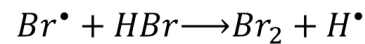
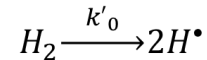


В обоих случаях равновесие устанавливается быстро. Скорость образования продукта реакции выражали через концентрацию вещества В.

4. Выведите выражение для скорости образования НВг в ходе цепной реакции  $H_2 + Br_2$  :



Какие реакции относятся к стадиям зарождения, продолжения и обрыва цепи? Обоснуйте использование кинетических приближений при выводе выражения скорости образования HBr. Почему перечисленные ниже стадии не рассматриваются при выводе уравнения:

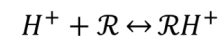
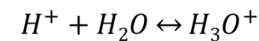
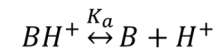
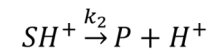
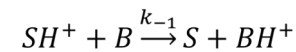
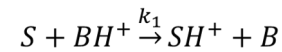


5. Выведите уравнение скорости реакции на поверхности твердого катализатора для случая диссоциативной адсорбции реагентов. Можно ли кинетически различить, диссоциирует реагент на поверхности (полностью или частично) или реакция протекает без диссоциации?

6. Какие условия надо наложить на константы отдельных стадий, чтобы приведенная схема описала:

а) общий кислотный катализ

б) специфический кислотный катализ



поясните физический смысл стадий, каким процессам они соответствуют?

7. Какие экспериментальные данные необходимо получить, чтобы определить тип ингибирования ферментативно-каталитической реакции. Обоснуйте свой ответ.
8. Нарисуйте зависимость  $\ln k_{\text{эфф}}$  от обратной температуры для гетерогенно-каталитической реакции в широком интервале температур. Поясните все участки этой зависимости.
9. Нарисуйте зависимость концентрации реагента от глубины проникновения в сферическую гранулу катализатора, если величина модуля Тиле равна 0,5 и 9. Поясните ответ.
10. Одну и ту же реакцию первого порядка проводят в реакторе идеального смешения и реакторе идеального вытеснения. Скорость потока реагента и начальная концентрация в обоих случаях одинаковая. На выходе из какого реактора степень превращения реагента будет выше и почему?

### Вопросы к коллоквиумам.

#### Тема 1. Теоретические основы химической термодинамики.

Основные понятия термодинамики (термодинамическая система, термодинамические переменные – интенсивные, экстенсивные, внутренние внешние, независимые переменные и термодинамические функции, состояние, процесс, фаза, компонент, составляющее вещество). Общая структура термодинамики. Уравнения состояния реальных газов (кубические, вириальное). Фактор сжимаемости. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Критическая точка, бинадаль, спинодаль. Термическое уравнение состояния твердого тела. Термические коэффициенты, связь между ними.

Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Внутренняя энергия. Расчет работы с идеальным газом в различных процессах. Стандартные состояния. Стандартная энтальпия образования вещества, стандартная энтальпия сгорания вещества и стандартная энтальпия химической реакции. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Теплоемкость как функция температуры и давления. Теплоемкость: предельное поведение (общие представления о моделях Эйнштейна и Дебая, правило Дюлонга и Пти). Методы оценки теплоемкости кристаллического вещества и идеального газа. Правило Неймана-Коппа. Теорема равнораспределения. Энтальпия как функция температуры и давления.

Второй закон термодинамики (различные формулировки). Общее условие равновесия изолированной системы. Энтропия, как функция состояния. Связь энтропии с некомпенсированной теплотой. Неравенство Клаузиуса. Объединенный 1-й и 2-й закон термодинамики. Частные условия равновесия гетерогенной системы. Частные условия химического равновесия (гомогенная система). Третий закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Формула Больцмана. Остаточная энтропия. Изменение энтропии для различных процессов (изменение  $T$ ,  $p$ ,  $V$ , при фазовых переходах (обратимых и необратимых), смешении идеальных газов, химических реакциях).

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Естественные переменные. Соотношения Максвелла. Термодинамические потенциалы как результат преобразования Лежандра функции внутренней энергии. Условия равновесия, записанные через различные потенциалы -  $G$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $U$ . Критерии направленности процессов. Изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца для различных процессов (изменение  $T$ ,  $p$ ,  $V$ , при фазовых переходах (обратимых и необратимых), смешении идеальных газов, химических реакциях).

## **Тема 2.** Термодинамика растворов

Типы растворов, способы выражения их состава. Законы Рауля, Генри, Амага.

Парциальные мольные величины, методы их определения. Уравнение Гиббса–Дюгема, особенности его интегрирования. Химический потенциал компонента идеального и реального газового раствора. Стандартный химический потенциал. Фугитивность (летучесть), способы определения. Химический потенциал компонента идеального и реального конденсированного раствора. Стандартный химический потенциал. Активность, коэффициент активности. Методы определения активности.

Функции смешения. Уровни отсчёта свойств растворов, конфигурационная энтропия (разные способы ее выражения), избыточная энергия Гиббса раствора. Особенности выбора уровня отсчета в термодинамике растворов. Симметричная и асимметричная системы сравнения. Термодинамические модели растворов (общее понятие). Регулярные и атермальные растворы. Зависимость коэффициентов активности от температуры. Условия термодинамической устойчивости раствора. Функция стабильности (Даркена).

Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов. Уравнения Борна и Борна Бьеррума. Понятия средней ионной активности и среднего ионного коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов (с примерами конкретных электролитов). Основные допущения теории Дебая–Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности электролита в первом, втором и третьем приближении теории Дебая–Хюккеля. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов и электролитов, границы их применимости.

## **Тема 3.** Фазовые (гетерогенные) равновесия.

Правило фаз Гиббса, его вывод. Расчёты фазовых равновесий в однокомпонентной системе из общего условия равновесия ( $\min G_p, T$ ).

Расчёты фазовых равновесий в однокомпонентной системе из частных условий равновесия в дифференциальной форме. Уравнения Клаузиуса и Клаузиуса-Клапейрона. Классификация фазовых переходов (по Эренфесту, лямбда-переходы, монотропные и энантиотропные). Фазовые диаграммы однокомпонентных систем (углерод, вода, сера, олово)

Расчёт фазовых равновесий в бинарных системах из общего условия равновесия ( $\min G$  при  $p, T = \text{const}$ ). Поверхность рассеянной энергии. Расчёт фазовых равновесий в бинарных системах из частных условий равновесия в интегральной форме (на примере системы с простой эвтектикой и неограниченной растворимости в твердом и жидком состоянии). Система с набором стехиометрических фаз и их относительная устойчивость. Конгруэнтное и инконгруэнтное плавление. Равновесие конденсированных фаз: вывод уравнений Шрёдера и Планка - Ван Лаара. Вывод формул коллигативных свойств растворов.

Осмоз. Уравнение Вант-Гоффа.

Обобщённое уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса, вывод. Использование уравнения на примере равновесий пар-жидкость. Азеотропные смеси и их свойства. Законы Гиббса - Коновалова.

#### **Тема 4.** Химические, электрохимические и адсорбционные равновесия

Общие принципы расчета равновесий при наличии дополнительных видов работы (изменения поверхности, переноса заряда, в гравитационном поле). Понятие «полный потенциал».

Уравнение изотермы химической реакции (уравнение Вант-Гоффа), анализ уравнения. Константа равновесия (истинная термодинамическая и кажущаяся), зависимость от температур и давления, выбора системы отсчета. Изобара химической реакции. Нетермохимическое определение теплового эффекта реакции.

Расчет равновесного состава химически реагирующей смеси. Особенности расчета реакций в случае гетерогенных равновесий. Термодинамическое обоснование возможности увеличения выхода продукта (правило Ле-Шателье, влияние растворителя на выход продукта). Расчет равновесного состава (через константу равновесия) с использованием термодинамических справочников. Приведенный потенциал. Особенности расчета равновесного состава реальных систем.

Адсорбция, общие понятия и определения. Общие представления о методе избытков Гиббса. Относительная адсорбция по Гиббсу. Адсорбционное уравнение Гиббса.

Метод полного содержания. Изобара и изостера адсорбции. Изотерма адсорбции. Модель Лэнгмюра, основные положения (с выводом). Определение параметров уравнения Лэнгмюра из опытных данных. Модель БЭТ, основные положения (без вывода). Использование уравнения БЭТ в практике химика (определение площади поверхности и размеров пор).

Условия электрохимического равновесия. Потенциалы Гальвани и Вольта. Электрохимическая ячейка (гальванический элемент и электролитическая ячейка). Правильно разомкнутая цепь. Электродный потенциал. Электрохимические методы определения термодинамических свойств фаз (потенциометрия и кондуктометрия).

#### **Тема 5.** Формальная кинетика химических реакций.

Элементарные (простые) реакции, сложные реакции. Механизм реакции. Определение скорости реакции: общая скорость реакции, скорость реакции по веществу, средняя скорость реакции, скорость реакции в данный момент времени. Экспериментальные методы определения изменения концентрации продуктов и/или реагентов. Скорость реакции на кинетических кривых.

Кинетический закон действия масс и область его применимости. Молекулярность элементарных реакций. Порядок реакции для обработки экспериментальных данных (сложных реакций). Прямая и обратная задачи химической кинетики. Дифференциальная и интегральная формы кинетических уравнений. Временные характеристики химической реакции: время полупревращения, среднее время жизни. Размерность констант скоростей для реакций целого порядка.

Методы экспериментального определения порядка реакции и константы скорости. Дифференциальные и интегральные методы: метод Вант-Гоффа, метод изоляции Оствальда, метод начальных скоростей, метод эквимольных концентраций, метод подбора кинетических уравнений, метод Оствальда-Нойеса (в различных вариантах). Аналитический и графический варианты решения. Преимущества и ограничения каждого метода. Возможности использования метода при ограниченном наборе экспериментальных данных (одна кинетическая кривая, «быстрые» реакции). Понятие «псевдопорядок».

Зависимость константы скорости от температуры. Эмпирическое правило Вант-Гоффа, область его действия. Уравнение Вант-Гоффа: термодинамическое обоснование экспоненциальной зависимости константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса: основные положения и вывод уравнения. Параметры уравнения Аррениуса. Методы определения энергии активации. Графические и аналитические варианты решения. Политермическая кинетика: основная идея методов.

"Эффективная" энергия активации. Энергия активации сложных реакций.

Сложные реакции: кинетическая модель, принцип независимости элементарных стадий. Энергия активации (экспериментальная) сложных реакций. Лимитирующая стадия сложных реакций.

Обратимые реакции первого порядка: кинетические уравнения, решение прямой задачи, кинетические кривые для различных значений констант скоростей прямой и обратной реакций. Лимитирующая стадия обратимой реакции. Кинетическое условие равновесия. Равновесная степень превращения. Решение обратной задачи. Релаксационные методы исследования быстрых реакций. Кинетика и термодинамика: энергии активации прямой и обратной реакций для эндотермических и экзотермических реакций. Принцип детального равновесия.

Параллельные реакции первого порядка: кинетические уравнения, решение прямой задачи, кинетические кривые. Понятие «фазового портрета» для параллельных реакций. Период полупревращения (полураспада) для всех участников параллельных реакций первого порядка. Варианты решения обратной кинетической задачи. Энергия активации для параллельных реакций. Лимитирующая стадия. Схемы параллельных обратимых реакций. Термодинамический и кинетический контроль в параллельных обратимых реакциях.

Последовательные реакции первого порядка: кинетическая схема и решение кинетической задачи. Кинетические кривые для последовательных реакций первого порядка: определение характеристических точек (положение максимума интермедиата, точки перегиба на кинетических кривых). Решение обратной задачи. Кинетические кривые в случае существенной разницы между значениями констант скоростей отдельных стадий, в случае близких значений констант. Приближенные решения. Переходное равновесие (состояние) и вековое равновесие. Лимитирующая стадия в сложных реакциях.

Приближенные методы химической кинетики: метод квазистационарности и метод квазиравновесия, условия их применимости.

**Тема 6.** Приложения химической кинетики: Кинетика реакций конкретного типа.

Цепные реакции (ЦР). Определение ЦР. Кинетические особенности. Основные стадии ЦР. Кинетическая схема неразветвленной ЦР. Стационарный режим протекания ЦР, длина цепи.

Кинетика радикальной полимеризации. Кинетический и термодинамический аспект ЦР. Энергетические ЦР.

Разветвленные ЦР. Принцип частичной квазистационарности Н.Н.Семенова. (на примере реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ). Пороговые явления (пределы воспламенения), фактор разветвления. Вырожденное разветвление. Вероятностный подход к описанию ЦР (неразветвленные и разветвленные ЦР)

Фотохимические реакции (ФР): Определение (энергетическая шкала электромагнитного излучения), особенности протекания ФР. Основные законы фотохимии. Диаграмма Яблонского. Кинетические схемы и решения кинетической задачи – уравнения Штерна-Фольмера.

Понятия флуоресценции и фосфоресценции, временные характеристики. Кинетика распада возбужденного синглетного состояния. Квантовый выход: первичный, суммарный, квантовый выход процесса. Тушение. Резонансное тушение – Фёрстеровский перенос энергии (FRET). Использование ФР при анализе биологических объектов.

Реакции в растворах (РР): Кинетические особенности реакций в растворах. Диффузия. Законы Фика. Бимолекулярные реакции с диффузионным контролем. Уравнение Смолуховского. Бимолекулярные реакции с частичным диффузионным контролем. Схема формальной кинетики для реакций с диффузионным контролем. Коэффициент диффузии и коэффициент вязкости. Уравнение Стокса-Эйнштейна. Диффузия заряженных частиц. Уравнение Дебая.

Температурная зависимость константы скорости реакций с учетом диффузии. Влияние растворителя: эффект клетки, природа (полярность) растворителя. Реакции с участием ионов. Влияние ионной силы. Уравнения Бренстеда-Бьеррума. Солевые эффекты.

Реакции в открытых системах: Общая постановка задачи. Реакторы идеального смешения (РИС) и идеального вытеснения (РИВ). Параметры модели: размеры реактора, объемная скорость, мольная скорость потока вещества, время пребывания в реакторе. Необратимая реакция первого порядка в РИС и РИВ. Сопоставление работы реакторов: эффективность, предельная степень превращения вещества и среднее время пребывания в реакторе.

Сопряженные реакции, колебательные реакции, автокатализ: Сопряженные реакции: химическое, термодинамическое и кинетическое сопряжение. Понятия актор, индуктор, акцептор. Фактор индукции. Автокатализ в закрытой системе. Вид кинетических кривых при автокатализе. Колебательные реакции. Условия появления колебательных процессов в химических системах. Качественное рассмотрение модели Лотки-Вольтерра. Понятие о фазовом портрете. Модель «брюсселятор» реакции Белоусова-Жаботинского. Хиральный автокатализ.

## **Тема 7. Кинетика каталитических реакций**

Общее представление о каталитических реакциях: Основные принципы катализа, классификация каталитических реакций, характеристики катализаторов.

Гомогенный (кисотно-основной) катализ: Общая кинетическая схема гомогенного катализа. Протон-донорные свойства кислот (оснований) в водных растворах. Кинетическая схема специфического кислотного катализа. Кислотность среды. Функция кислотности Гаммета. Анализ кинетических кривых, решение обратной задачи для специфического кислотного катализа. Кинетическая схема об-

щего кислотного катализа. Анализ кинетических кривых, решение обратной задачи для общего кислотного катализа. Сравнение кинетики общего и специфического кислотного катализа. Кинетическая схема общего и специфического основного катализа. Общий случай: реакция катализируется одновременно кислотами и основаниями.

Солевые эффекты. Корреляционные соотношения (соотношение Брэнстеда).

Гетерогенный катализ: Общая характеристика гетерогенного катализа, основные стадии гетерогенного катализа. Общая кинетическая схема (в отсутствие диффузии). Кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда для описания механизмов гетерогенной каталитической реакции на примере реакции первого порядка. Анализ кинетических уравнений. Кинетика реакций первого порядка для случаев: (а) участия дополнительного адсорбционного центра, (б) адсорбции «постороннего» реагента, (в) диссоциативной адсорбции реагентов (можно просто качественно, анализируя графики кинетических кривых). Бимолекулярные реакции на поверхности: механизмы Ленгмюра-Хиншельвуда и Ридила-Или. Кинетические схемы и анализ кинетических кривых.

Ферментативный катализ Общая характеристика ферментативного катализа. Количественные характеристики каталитической активности и эффективности ферментов. Схема Михаэлиса-Ментен: вывод уравнения, анализ, решение обратной задачи. Линеаризация уравнения Михаэлиса-Ментен (двойные обратные координаты подробно, остальные качественно). Модифицированная схема Михаэлиса-Ментен (обратимость второй стадии). Усложненные схемы ферментативных реакций (тройной комплекс, последовательный механизм): постановка задачи, запись системы кинетических уравнений, решение и анализ (можно без вывода, в объеме лекции). Ингибирование ферментативных реакций: общая кинетическая схема. Решение кинетической задачи для конкурентного, бесконкурентного и смешанного (неконкурентного) ингибирования.

Диффузионные режимы в каталитических реакциях. Внешнедиффузионный режим в гетерогенном катализе. Внутридиффузионный режим в гетерогенном катализе. Задача Зельдовича-Тиле. Диффузия в ферментативных реакциях и биохимических процессах Теоретические подходы решения кинетических задач. Теоретические подходы к задачам гетерогенного катализа: принцип Сабатье, мультиплетная теория Баландина (принцип геометрического соответствия и энергетического соответствия), теория активных ансамблей Кобозева. Энергетические диаграммы и механизмы реакций.

**2.3. Шкала оценивания знаний, умений и навыков** является единой для всех дисциплин (приведена в 3.2)

### **3. Оценочные средства для промежуточной аттестации**

**3.1. Вопросы для подготовки к экзамену:**

**4 семестр**

1. Уравнения состояния реальных газов (кубические, вириальное). Фактор сжимаемости. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Критическая точка, бинодаль, спинодаль.
2. Термическое уравнение состояния твердого тела. Термические коэффициенты, связь между ними.
3. Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Внутренняя энергия. Расчет работы с идеальным газом в различных процессах.
4. Стандартные состояния. Стандартная энтальпия образования вещества, стандартная энтальпия сгорания вещества и стандартная энтальпия химической реакции. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса.
5. Теплоемкость как функция температуры и давления. Теплоемкость: предельное поведение (общие представления о моделях Эйнштейна и Дебая, правило Дюлонга и Пти). Методы оценки теплоемкости кристаллического вещества и идеального газа. Правило Неймана-Коппа. Теорема равномерного распределения.
6. Энтальпия как функция температуры и давления.
7. Второй закон термодинамики (различные формулировки). Общее условие равновесия изолированной системы.
8. Энтропия, как функция состояния. Связь энтропии с некомпенсированной теплотой. Неравенство Клаузиуса.
9. Объединенный 1-й и 2-й закон термодинамики. Частные условия равновесия гетерогенной системы.
10. Частные условия химического равновесия (гомогенная система).
11. Третий закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Формула Больцмана. Остаточная энтропия.
12. Изменение энтропии для различных процессов (изменение  $T$ ,  $p$ ,  $V$ , при фазовых переходах (обратимых и необратимых), смешении идеальных газов, химических реакциях).
13. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Естественные переменные. Соотношения Максвелла.
14. Термодинамические потенциалы как результат преобразования Лежандра функции внутренней энергии. Условия равновесия, записанные через различные потенциалы -  $G$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $U$ . Критерии направленности процессов.
15. Изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца для различных процессов (изменение  $T$ ,  $p$ ,  $V$ , при фазовых переходах (обратимых и необратимых), смешении идеальных газов, химических реакциях).
16. Парциальные мольные величины, методы их определения. Уравнение Гиббса-Дюгема, особенности его интегрирования (на лекции не рассматривали, самостоятельная подготовка).
17. Химический потенциал компонента идеального и реального газового раствора. Стандартный химический потенциал. Фугитивность (летучесть), способы определения (на лекциях не давали, готовить самостоятельно).
18. Химический потенциал компонента идеального и реального конденсированного раствора. Стандартный химический потенциал.
19. Активность, коэффициент активности. Методы определения активности.
20. Функции смешения. Уровни отсчета свойств растворов, конфигурационная энтропия, избыточная энергия Гиббса раствора.
21. Особенности выбора уровня отсчета в термодинамике растворов. Симметричная и асимметричная системы сравнения.

22. Термодинамические модели растворов (общее понятие). Регулярные и атермальные растворы. Зависимость коэффициентов активности от температуры.
23. Условия термодинамической устойчивости раствора. Функция стабильности (Даркена).
24. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов. Уравнения Борна и Борна Бьеррума (на лекции не выводили, но есть в презентации).
25. Понятия средней ионной активности и среднего ионного коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов (с примерами конкретных электролитов).
26. Основные допущения теории Дебая–Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности электролита в первом, втором и третьем приближении теории Дебая–Хюккеля.
27. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов и электролитов, границы их применимости.
28. Правило фаз Гиббса, его вывод.
29. Расчёты фазовых равновесий в однокомпонентной системе из общего условия равновесия ( $\min G_{p,T}$ ).
30. Расчёты фазовых равновесий в однокомпонентной системе из частных условий равновесия в дифференциальной форме. Уравнения Клаузиуса и Клаузиуса-Клапейрона.
31. Классификация фазовых переходов (по Эренфесту, лямбда-переходы, монотропные и энантиотропные).
32. Расчёт фазовых равновесий в бинарных системах из общего условия равновесия ( $\min G_{p,T}$ ). Поверхность рассеянной энергии.
33. Расчёт фазовых равновесий в бинарных системах из частных условий равновесия в интегральной форме (на примере системы с простой эвтектикой и неограниченной растворимости в твердом и жидком состоянии).
34. Система с набором стехиометрических фаз и их относительная устойчивость. Конгруэнтное и инконгруэнтное плавление.
35. Равновесие конденсированных фаз: вывод уравнений Шрёдера и Планка - Ван Лаара.
36. Осмос. Уравнение Вант-Гоффа.
37. Обобщённое уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса, вывод. Использование уравнения на примере равновесий пар-жидкость. Азеотропные смеси и их свойства. Законы Гиббса - Коновалова.
38. Уравнение изотермы химической реакции (уравнение Вант-Гоффа), анализ уравнения.
39. Константа равновесия, ее зависимость от температур и давления. Изобара химической реакции. Нетермохимическое определение теплового эффекта реакции.
40. Расчет равновесного состава химически реагирующей смеси. Особенности расчета реакций в случае гетерогенных равновесий.
41. Термодинамическое обоснование возможности увеличения выхода продукта (правило Ле-Шателье, влияние растворителя на выход продукта).
42. Расчет равновесного состава (через константу равновесия) с использованием термодинамических справочников. Приведенный потенциал. Особенности расчета равновесного состава реальных систем.

43. Общие представления о методе избытков Гиббса. Относительная адсорбция по Гиббсу. Адсорбционное уравнение Гиббса.
44. Метод полного содержания. Изобара и изостера адсорбции.
45. Изотерма адсорбции. Модель Лэнгмюра, основные положения (с выводом). Определение параметров уравнения Лэнгмюра из опытных данных.
46. Модель БЭТ, основные положения (без вывода). Использование уравнения БЭТ в практике химика (определение площади поверхности и размеров пор).
47. Условия электрохимического равновесия. Потенциалы Гальвани и Вольта.
48. Электрохимическая ячейка (гальванический элемент и электролитическая ячейка). Правильно разомкнутая цепь. Электродный потенциал.
49. Электрохимические методы определения термодинамических свойств фаз (потенциометрия и кондуктометрия).

### **5 семестр**

1. Основные понятия, постулаты и принципы химической кинетики. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Методы определения параметров кинетических уравнений.
2. Молекулярность, порядок и константа скорости реакции. Методы их экспериментального определения.
3. Формально-кинетические уравнения реакций целого порядка. Дифференциальная и интегральная формы кинетических уравнений. Время превращения реагента на n-часть (полупревращения), среднее время жизни.
4. Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса. "Эффективная" энергия активации.
5. Сложные реакции: кинетическая модель, принцип независимости элементарных стадий. Энергия активации (экспериментальная) сложных реакций. Скорость-определяющая стадия сложных реакций.
6. Обратимые и параллельные реакции первого порядка. Кинетические кривые и экспериментальное определение констант скоростей. Энергия активации сложных реакций.
7. Последовательные реакции первого порядка  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . Кинетические кривые и экспериментальное определение констант скоростей. Лимитирующая стадия реакции. Анализ точного и приближенного решения кинетического уравнения.
8. Приближенные методы в химической кинетике: метод квазистационарности и метод квазиравновесия. Условия применимости. Анализ кинетических уравнений на конкретном примере.
9. Цепные реакции, основные стадии цепных реакций. Неразветвленные цепные реакции. Кинетическая схема неразветвленной цепной реакции (на любом примере). Стационарный режим цепной реакции. Длина цепи.

10. Разветвленные цепные реакции. Принцип частичной квазистационарности Н.Н.Семёнова. (на примере реакции горения водорода). Пороговые явления (пределы воспламенения), фактор разветвления.
11. Кинетический и термодинамический аспект цепных реакций. Энергетические цепные реакции. Сравнение реакций взаимодействия водорода с галогенами.
12. Цепные реакции: разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Вырожденное разветвление (на любом примере).
13. Вероятностный подход к описанию цепных реакций (неразветвленные и разветвленные цепные реакции). Среднее время жизни активной частицы, скорость реакции.
14. Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии. Диаграмма Яблонского.
15. Элементарные фотохимические процессы. Кинетическая схема ШтернаФольмера. Квантовый выход. Тушение люминесценции.
16. Неизотермическая кинетика на примере реакции первого порядка.
17. Кинетические особенности реакций в растворе. Диффузия. Законы Фика. Способы перевода реакции в кинетическую область
18. Кинетика реакций в растворах: кинетический и диффузионный режим. Уравнение Смолуховского.
19. Кинетика реакций в растворах: коэффициент диффузии и коэффициент вязкости. Уравнение Стокса-Эйнштейна. Влияние растворителя на кинетику реакций.
20. Кинетика реакций в открытых системах: реактор идеального смешения.
21. Кинетика реакций в открытых системах: реактор идеального вытеснения.
22. Каталитические реакции: общие принципы катализа. Классификация каталитических реакций. Характеристики катализаторов.
23. Гомогенный катализ. Кинетика и механизм реакций общего и специфического кислотного катализа. Уравнение Бренстеда. Функция кислотности Гаммета.
24. Общий случай кислотно-основного катализа. Анализ кинетических кривых.
25. Корреляционные соотношения в катализе (соотношение Брэнстеда).
26. Гетерогенный катализ. Основные стадии гетерогенного катализа. Теоретические подходы к задачам гетерогенного катализа (принцип Сабатье, мультиплетная теория Баландина, теория активных ансамблей Кобозева).
27. Гетерогенный катализ: механизм и кинетика мономолекулярной реакции на однородной поверхности катализатора (кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда).
28. Бимолекулярные реакции на поверхности: механизмы Ленгмюра-Хиншельвуда и Ридила-Или. Кинетические схемы и анализ кинетических кривых.
29. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешнедиффузионный режим в гетерогенном катализе. Внутريدиффузионный режим в гетерогенном катализе. Задача Зельдовича-Тиле.

30. Кинетические закономерности ферментативных реакций. Схема и вывод уравнения Михаэлиса-Ментен. Определение кинетических параметров уравнения Михаэлиса-Ментен из опытных данных.

31. Ингибирование ферментативных реакций: общая кинетическая схема. Решение кинетической задачи для конкурентного, бесконкурентного и смешанного (неконкурентного) ингибирования.

### 3.2. Шкала и критерии оценивания

Шкала оценивания знаний, умений и навыков является единой для всех дисциплин

<b>ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)</b>				
Оценка	2	3	4	5
Результат				
Знания	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности непринципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении задач

#### Критерии оценивания устного ответа на экзамене

Критерии оценки	Характеристика требований к результатам аттестации
Полнота знаний программного материала	Обучающийся дал полный и правильный ответ, который изложен в определенной логической последовательности. Правильно и полно давал ответы на дополнительные вопросы ИЛИ допустил незначительные ошибки.
	Обучающийся продемонстрировал достаточную полноту знаний, при наличии несущественных неточностей, ответ изложен в логической последовательности. При ответе на дополнительные вопросы допустил

	<p>незначительные ошибки.</p> <p>Обучающийся продемонстрировал фрагментарные знания и допускает неточности в определении понятий. При ответах на дополнительные вопросы допускал ошибки.</p> <p>Обучающийся продемонстрировал незнание значительной части материала. Не смог дать ответы на дополнительные вопросы.</p>
Системность и обобщенность знаний	Обучающийся продемонстрировал полное понимание материала, изложение материала системное, раскрыл вопрос с опорой на аргументы, которые сформулированы четко
	Обучающийся продемонстрировал достаточно глубокое понимание материала, изложение материала системное, приводятся е связанные между собой и другими компонентами аргументации понятия или положения
	Обучающийся допустил ошибки, нарушил системность изложения материала, использовал определения, положения и выводы, не связанные непосредственно с раскрываемым вопросом
	Обучающийся продемонстрировал непонимание материала, не смог обосновать свои суждения и привести свои примеры
Корректность употребления терминологического аппарата дисциплины	Обучающийся продемонстрировал хорошее знание терминов дисциплины, корректность их употребления при ответах на вопросы, в том числе дополнительные.
	Обучающийся продемонстрировал знание основных терминов дисциплины. Допущено не более 2–3-х ошибок в употреблении терминов при ответах на вопросы, в том числе дополнительные
	Обучающийся продемонстрировал знание основных терминов дисциплины. Допущено некорректное их употребление при ответах на вопросы.
	Обучающийся продемонстрировал незнание основных терминов дисциплины. Допущены серьезные ошибки при их употреблении в ответах на вопросы
Самостоятельные оценочные суждения	Обучающийся продемонстрировал способность обосновывать и излагать свои оценочные суждения, доказывать, отстаивать свою точку зрения
	Обучающийся продемонстрировал способность излагать свои оценочные суждения, доказывать, отстаивать свою точку зрения
	Обучающийся продемонстрировал умение излагать свои оценочные суждения, неубедительно доказывает

	свою точку зрения
	Обучающийся не продемонстрировал умение излагать свои оценочные суждения, не доказывает и не отстаивает свою точку зрения

### Соответствие оценок и критериев ответа на экзамене

Оценка	Характеристика требований к результатам аттестации
«Отлично»	Теоретическое содержание освоено полностью без пробелов, системно и глубоко. Необходимые умения и практические навыки работы с освоенным материалом сформированы. Все задания выполнены безупречно, качество их выполнения оценено числом баллов близким к максимуму.
«Хорошо»	Теоретическое содержание освоено в целом без пробелов. Необходимые умения и практические навыки работы с освоенным материалом в основном сформированы. Все задания выполнены с отдельными неточностями, качество выполнения большинства заданий оценено числом баллов близким к максимуму.
«Удовлетворительно»	Теоретическое содержание освоено большей частью, но пробелы не носят существенного характера. Необходимые практические навыки работы с освоенным материалом в основном сформированы. Большинство заданий выполнены, отдельные из выполненных заданий содержат ошибки. .
«Неудовлетворительно»	Теоретическое содержание освоено частично. Необходимые умения и навыки работы не сформированы или сформированы отдельные из них.

#### 8. Разработчики:

Успенская И.А., доктор химических наук, профессор кафедры физической химии МГУ, [ira@td.chem.msu.ru](mailto:ira@td.chem.msu.ru)

Пазюк Е.А., доктор химических наук, профессор кафедры физической химии МГУ, [pazyukea@gmail.com](mailto:pazyukea@gmail.com)

Голубина Е.А., доктор химических наук, профессор кафедры физической химии МГУ,